# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

10-152605

(43) Date of publication of application: 09.06.1998

(51)Int.CI.

CO8L 67/02

(21)Application number: 08-313579

CO8L 79/08

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing:

25.11.1996

(72)Inventor: MATSUKI TOSHITSUGU

TSUKIOKA MASAAKI SADANOBU JIROU

#### (54) RESIN COMPOSITION

#### (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition having a very excellent heat resistance, suppressed fluorescence and markedly improved moldability by mixing a polyalkylene naphthalate comprising repeating units of formula I and a polymide comprising repeating unit of formula II. SOLUTION: This composition comprises a polylkylene naphthalate (A) comprising at least 80mol% repeating units represented by formula I and a polyimide (B) comprising repeating units represented by formula II in a component A/component B ratio of 99.95:0.05 to 5:95 by weight. In formula I, R1 is a 2-6C alkylene. In formula II, R2 is a 4-12C alkyclic alkylene and/or aliphatic alkylene; and Ar is a 6-13C aromatic residue. From the viewpoint of the solubility in the polyalkylene naphthalate, the polyimide used is desirably amorphous, the above mixing effects the

$$-\mathbf{c} = \mathbf{O} \mathbf{O} \mathbf{O} - \mathbf{c} - \mathbf{c} - \mathbf{c} \mathbf{R}_1 - \mathbf{c} - \mathbf{c}$$

71

i

#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

27.06.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

increased glass transition temperature of the

polyalkylene terephthalate, suppressed fluorescence and the lowered melt viscosity of the polyimide.

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

### 特開平10-152605

(43)公開日 平成10年(1998)6月9日

(51)Int.CL<sup>6</sup>

識別記号

FΙ

C 0 8 L 67/02

79/08

C 0 8 L 67/02 79/08

審査請求 未請求 請求項の数3 〇L (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平8-313579

(71)出願人 000003001

帝人株式会社

(22)出線日

平成8年(1996)11月25日

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 松木 寿嗣

山口県岩国市口の出町2番1号 帝人株式

会社岩国研究センター内

(72)発明者 築岡 正明

山口県岩国市口の出町2番1号 帝人株式

会社岩国研究センター内

(72)発明者 定延 治朗

山口県岩国市日の山町2番1号 帝人株式

会社岩国研究センター内

(74)代理人 弁理士 前田 純博

#### (54) 【発明の名称】 樹脂組成物

#### (等)【関約】

【課題】極めて耐熱性に優れ、蛍光の発光の抑制された ポリアルキレンナファレート樹脂、および成形性を大幅 に改善したポリイミト樹脂を提供することである。

【解決手段】ホリ(1、2 エチレン 2、6 ナフタレンジカルボキシレート)等のホリアルキレンナフタレート (A) とホリイミド (B) とからなる樹脂組成物であって、かつ試樹脂組成物全体に対する (A) と (B) との割合が重量比で 9.9、9.5:0.05 >5:9.5の範囲にある樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも構成単位の80モル%が下記 式(1)

[(L1)

$$\begin{array}{c|c}
 & O \\
 & C \\
 & C \\
 & O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & O \\
 & C \\
 & C \\
 & O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & O \\
 & C \\
 & C \\
 & O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & O \\
 & C \\
 & O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & O \\
 & C \\
 & O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & O \\
 & C \\
 & O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & O \\
 & C \\
 & O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & O \\
 & C \\
 & O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & O \\
 & C \\
 & O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & O \\
 & O
\end{array}$$

$$\begin{array}{$$

(上記式(1)において、 $R_1$ は炭素数2 $\sim 6$ のアルキレン基を表す)で示される繰り返し単位からなるポリアルキレンナフタレート(A)と、下記式(2)

[11/2]

$$-N \xrightarrow{CO} A r \xrightarrow{CO} N - R_2 - \cdots (2)$$

(上記式(2)において、R<sub>2</sub>は、炭素数 4以上12以下の脂環族アルキレン基及び。または脂肪族アルキレン基であり、A には炭素数 6以上13以下の芳香族残基である)で示される繰り返し単位からなるボリイミド(D)とからなる樹脂組成物であって、かつ該樹脂組成物全体に対する(A)と(B)との割合が重量比で99、95:0.05~5:95の範囲にある樹脂組成物。

【請求項2】 ポリイミド (B) が非品性であることを 特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 上記式 (2) における B<sub>1</sub>が、下記式 (3)

【化3】

で表わされる脂環族アルキレン基であることを特徴とす。 る請求項1または2記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】木発明は樹脂組成物に関し、 更に詳しくは、ボリアルキレンナフタレートと、脂環族 及び、または脂肪族ジアミンと芳香族ジカルボン酸無水 物よりなるポリイミドとからなる樹脂組成物に関する。 【0002】

【従来の技術】ボリエチレンナフタレート(PEN)と 非品性ポリエーテルイミドであるULTEM(ゼネラル エレクトリック社製)とは相溶化することによってPE Nのガラス転移温度が上がり、耐熱性等に優れた樹脂組 成物が得られることは知られている。(例えば、ANT EC1995 p. 1453、POLYMER Vo 1.36 Number23 1995 p. 444 9、RESEARCH DISCLOSURE 1987 p. 677、特開平7 228761号公報) しかしながらさらなる耐熱性に優れたボリエチレンナフタレート樹脂が望まれている。

【0003】ところで、ボリアルキレンナフタレートは 近年その優れた性能を生かして様々な用途に使用されて きている。例えば、ホリエチレンナフタレートは高強度 高弾性率のフィルムとして、各種オーディオテープ、ビ デオテープに利用されているし、ボリブチレンナフタレートについても各種樹脂用途への利用がなされている ところが、ボリアルキレンナフタレートは紫外線の照射 により青山い蛍光を発するという欠点を有していること が従来から知られている。このために、食品包装や飲料 用ボトルといった用途へは外観上の問題からこれまでそ の利用が制限されていた。

【0004】このようなボリアルキレンナフタレートの 蛍光については、例えば、Journalof Polymer Science: Polymer Letters Edition, Vol. 17,227-232 (1979) (2) おいて、ボリ(1、2ーエチレン=2、6ーナフタレン ジカルボキシレート)フィルムの蛍光について研究がさ れており、その蛍光の発光種が、ナフタレートのエキシ マーから由来するという内容のことが記載されている。 【0005】こうしたポリアルキレンナフタレートの蛍 光の防止方法としては、米国特許第5310857号に おいて、芳香族ケトンを共重合することによる蛍光の防 止方法が記載されている。こうした方法は、比較的少量 の共重合により、効率的に蛍光を抑制できるものの、ホ リマーの製造時に共重合成分をポリマーの他の構成成分 と共に反応させるため、製造時にポリマー銘柄の切り替 えが必要になるという問題、芳香族ケトンが特殊なもの となるため高価になるという問題、また、芳香族ケトン の反応性が低いために高重合度のポリマーを得にくいと いう問題がある。

【0006】さらに、紫外線による発光を抑制する方法としては、紫外線吸収剤を混合することにより、ポリマーによる紫外光の吸収を抑制する方法が考えられる。この方法は、従来、各種の高分子重合体の紫外線による劣化を防止する方法として利用されてきた。こうした紫外線吸収剤としては、サリチル酸素、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系の各種紫外線吸収剤が実用化されている。しかし、こうした紫外線吸収剤はヒドロキシ基を分子中に有していることが多いが、この場合はポリアルキレンナフタレートと混合した場合に分子量の低下を引き起こすとか、耐熱性が不足するために、溶触混合時に分解してしまい効果を発現できないといった問題点がある。

【0007】また、このような低分子の紫外線吸収剤は 十分な効果を発現するためには、ポリマーに対し、数パーセント場合によっては10パーセント以上の添加が必要となるが、一般にホリマーへの均一混合が難しく、大 量の添加は成形物の均一性や機械的物性低下の原因となり り好ましくない。

【0008】一方、ホリイミドは一般に溶融粘度が非常 に高く成形性が悪いのが難点である。上述のボリイミド は、溶融粘度を下げるために溶融温度を上げていくと該 ボリイミドは劣化するなどの不都合を生ずる

#### [0009]

【発明が解決しようとする課題】木発明の目的は、特定のポリイミドとポリアルキレンナフタレートとを混合することにより、全く新しい樹脂組成物を提供することである。

【 0 0 1 0 】本発明の他の目的は、極めて耐熱性に優れたホリアルキレンナフタレート樹脂を提供することである。

【 0 0 1 1 】本発明のさらなる他の目的は、蛍光の発光 の抑制されたボリアルキレンナフタレート樹脂を提供することである。

【0012】本発明のさらなる他の目的は、成形性を大幅に改善したポリイミド樹脂を提供することである。

#### [0013]

【課題を解決するための手段】木発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定のポリイミドとホリアルキレンナフタレートとを混合することにより、該ポリアルキレンナフタレートのガラス転移温度が非常に上昇し、さらに該ポリアルキレンナフタレートに由来する蛍光の発生が著しく減少するとともに、該ポリイミドの溶融粘度が下がり、成形性が改善することを見い出した。

【0014】即ち、本発明は、少なくとも構成単位の8 0モル %が下記式(1)

【0015】

【化4】

$$-c \longrightarrow 0 \longrightarrow -c - 0 - R_1 - 0 - \cdots (1)$$

【0.0.1.6】(上記式(1)において、 $R_1$ は炭素数2  $\sim 6$ のアルキレン基を表す)で示される繰り返し単位からなるボリアルキレンナフタレート(A)と、下記式(2)

[0017]

1化53

$$-N \begin{pmatrix} CO & CO \\ A & r & N-R_2 - & \cdots (2) \end{pmatrix}$$

【0018】(上記式(2)において、R2は、炭素数 4以上12以下の脂環族アルキレン基及び または脂肪 族アルキレン基であり、Aェは炭素数6以上13以下の 芳香族残害である)で示される繰り返し単位からなるホ リイミド (B) とからなる樹脂組成物であって、かつ該 樹脂組成物全体に対する (A) と (B) との割合が重量 比で 90、 95: 05、 05 > 5: 95 の範囲にある樹脂 組成物である。

#### 【0019】

【発明の実施の开態】本発明において用いられる下記式 (1)

[0020]

【化6】

【0021】(上記式(1)においてR<sub>1</sub>はエチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の炭素数2~6のアルキレン基を表す)で示される繰り返し単位を有するボリアルキレンナフタレート(A)としては、ボリ(1,2ーエチレンー2,6ーナフタレンジカルボキシレート)、ボリ(1,4ーブチレンー2,6ーナフタレンジカルボキシレート)、ボリ(1,3ー(2,2ージメチル)プロピレンー2,6ーナフタレンジカルボキシレート)およびそれらの共重合体を例示できる。これらのうちボリ(1,2ーエチレンー2,6ーナフタレンジカルボキシレート)において好ましく実施できる。

【0022】本発明で用いられるホリアルキレンナフタレートは、上記式(1)で示される繰り返し単位から主としてなるが、それ以外にも以下に示すような構成成分を20モル%を超えない範囲で共重合成分としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、2、7ーナフタレンジカルボン酸、フェニルインダンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸があげられる。また、共重合のジオール成分としては、1、3ープロピレングリコール、1、4・プチレングリコール、1、6・ペキサメチレングリコール、1、4・プチレングリコール、1、6・ペキサメチレングリコール、1、1ーシクロペキサンジメタノール等の脂肪族のジオールがあげられる。こうした共重合成分の共重合量は好ましくは10モル%以下である。

【0023】本発明におけるボリアルキレンナラタレートは、フェノール。テトラクロロエタン混合溶媒(重量比60-40)中35でで測定した固有粘度が0.3以上であることが必要である。固有粘度が0.3以下の場合には、成型品の強度が不足し好ましくない。固有粘度は好ましくは0.4以上、更に好ましくは0.5以上である。上限は特に制限はないが、実用的には5程度である。

【0024】木発明におけるボリイミド(E)は、上記式(2)で示される繰り返し単位からなり、かかるボリイミドはホリアルキレンナフタレート(A)との溶解性

い点から非晶性であることが好ましい。但し、結晶性のポリイミドであっても、ポリアルキレンナフタレートへ活加時には結晶化していないものならばポリアルキレンナフタレートに溶解せしめることは可能であるが、該結晶性ポリイミドはポリアルキレンナフタレートに非常に溶けに(い ここでいう非晶性とは、示差走査熱量計・ロド・・・。測定で、明確な融点ヒークが見られないものを指し、一般的には透明な樹脂である。

【ロのピデ】上記式(2)において、R-はポリイミド 一川品性しつんたのに、ポリアルキレンナフタレートと **用いれば、海色サーブルキル基、アルコキシ基等)を含** 1. 「日」に応えれず以上1.2以下の脂環族アルキレン。 サー胎型が、14、11、基である。これらは2種以上を組 4 これのプリローションができる。具体的には、以下に挙 (14)、アコン化合物またはジイソシアネートから誘導さ - 紅子 、上結合を用め、するものを例示することができる。 例にはイソホロンにアミン、シクロペキサンジアミン、 4.8 プライ p メンタン、2,2,4 または こ、1、1 トリスチルペキサメチレンジアミン、エチ Lul ? ? ; ) 、トリスチレンジアミン、テトラメチレン ジアミン アペン クメチレンジアミン (ヘキサメチレンジ アミン、オクタスチレンジアミン、ノナメチレンジアミ シーテカメチレン・アミン、ウンデカメチレンジアミ ン、ドデカメチレンジアミン、イソポロンジイソシアネ

ートなどが挙げられる。この中で、およば、上記(A)との相溶性が良好で該(A)のガラス転移温度を著しく上昇させるのでイソホロンジアミン、1、8ージアミノーローメンタン、シクロペキサンジアミン、イソホロンジイソンアネートから導かれる脂環族アルキレン基、2、4ーまたは2、4、4 トリメチルペキサメチレンジアミンから導かれる脂肪族アルキレン基がより好ましく、中でも下記式(3)

[0026]

#### - 【化7】

【0027】で表されるイソホロンジアミン、イソホロンジイソシアネートから導かれる基が最も好ましい。 【0028】Aには、ボリアルキレンナフタレートと非反応性の置換基(アルキル基、アルコキシ基等)を含ん

でいてもよい炭素数6以上13以下の芳香族残基である。 A r としては、例えば

【0029】

【化8】

【0.030】が挙げられるが、この中で下記式

[0031]

【化9】

【ロロうじ】で表される無水ビロメリット酸から誘導されるものが最も好ましい。

【 () () 33】本発明で用いられるホリイミド(E) としては、具体的には下記式( I )

[0031]

【化10】

$$-N \left( \begin{array}{c} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{array} \right) \left( \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \end{array} \right) \left( \begin{array}{c} C \\ N \end{array} \right) \left( \begin{array}{c} C \\ 1 \\ 0 \end{array} \right) \left( \begin{array}{c} C \\ 1 \\ 1$$

【ロロ35】で表される繰り返む単位が心なるものが好 適である。

【0036】本発明におけるボリイミド(B)の製造方法は、一般的に知られている方法を用いて構わない。例えば、(1)上記Arを誘導する原料のジカルボン酸無水物と、上記R。を誘導するジアミンとから先ず得られるボリアミド酸を加熱閉環するか、又は無水酢酸とピリジン、カルボジイミド、亜燐酸トリフェニルなどの化学的脱水剤を用いて化学閉環してもよいし、(2)上記ジカルボン酸無水物と上記R。を誘導するジイソシアネートとを加熱して脱炭酸を行って重合してもよい。このほか、(3)ジカルボン酸無水物をメタノールやエタノールのような低級アルコールで中間的に部分エステルや全エステルとした後、チオニルクロライドや塩素、五塩化リンなどで酸クロリド化し、該当ジアミンと反応させた後、環化反応を行ってもよい。

【0037】本発明におけるボリイミド(B)の分子量は特に制限はない。該ホリイミドの添加量が少ない場合は、成形体の機械的物性を損なわない範囲で低分子量のものでもよいが、該添加量が多い場合は、成形性を損なわない範囲で高分子量のものが好ましい。一般に、該ホ

リイミドがフェノール テトラクロロエタン混合溶媒 (重量比60 40)に溶ける場合は、35℃、ポリマー濃度1.2g d1で測定した固有粘度が0.15以上好ましくは0.25以上が好ましい 上限は特に制限はないが、実用的には5程度である

【0038】木発明におけるポリアルキレンナフタレー ト(A)とボリイミド(B)との混合比率は樹脂組成物 全体に対して重量比で99.95:0.05~5:95 であり、この範囲内で目的に応じて混合比率を適宜選ぶ ことができる。ガラス転移点が飛躍的に向上することに より耐熱性に優れたポリアルキレンナフタレート組成物 を得る場合には(A)と(B)の重量割合は95:5~ 40:60、好ましくは90:10~50:50であ る。該ボリイミドが5重量部より少ないと、ボリアルキ レンナフタレート組成物のガラス転移温度向上効果が少 ないので耐熱性の向上効果も少ない。一方、蛍光の発光 の抑制されたホリアルキレンナフクレート組成物を得る 場合は、ポリアルキレンナフタレート(A)とポリイミ ド(B)との混合比率は樹脂組成物全体に対して重量比 で99.95:0.05~50:50であり、好ましく は99、90:0、10~50:50である。(B)の 混合割合がり、05より少ないと蛍光防止効果が十分で ない。(B)の混合割合(添加量)の上限は、成形性に 問題がなければ特に問題ないが、(A)の蛍光抑制効果 の点で50:50である。さらに、ポリイミド(B)の 成形性を大幅に改良したポリイミド組成物を得る場合 は、全樹脂組成物が100重量部としてポリアルキレン ナフタレートとボリイミドとの重量部比で60:40~ 5:95、好ましくは50:50~5:95が好まれ る。ボリアルキレンナフタレートが5重量部より少ない と該ボリイミドの成形性向上効果が十分でない。

【 0 0 3 9】本発明の樹脂組成物の製造方法としては、 2軸エクストルーダーを用いてボリアルキレンナフタレート (A)とホリイミド (B)とを混合する方法が好まして用いられる。混合温度は、ボリマーの分解が起きない範囲で、ボリアルキレンナフタレートの融点以上であることが必要である。ボリアルキレンナフタレート (A)の融点以下では実質的に混合は不可能である。 さらに、混合温度はボリイミド (B)のガラス転移温度以上であることが好ましい。例えば、ボリアルキレンナフタレートがボリ (1,2-エチレン-2,6-ナフタレ

【0040】また、本発明における樹脂組成物は、必要に応じて各種の添加剤を配合することも可能である。こうした添加剤としては、ガラス繊維、金属繊維、アラミド繊維、セラミック繊維、チタン酸カリウィスカー、炭素繊維、アスペストのような繊維状態化材、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、クレー、酸化チタン、酸化アルミニウム、ガラスフレーク、ミルドファイバー、金属フ

ンジカルボキシレート)のときは、280~290℃が

レーク、金属粉末のような各種充填剤、リン酸エステル、亜リン酸エステルに代表されるような熱安定剤ある いは酸化安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、顔料、難燃化剤、難燃助剤、可塑剤、結晶核剤などをあげることができる

#### [0041]

【発明の効果】本発明によれば、ポリアルキレンナフタ レートと特定のポリイミドとを混合することにより、全 く新しい樹脂組成物が得られる。即ち、従来のポリアル キレンナフタレートのガラス転移温度が大幅に向上した 耐熱性ポリアルキレンナフタレート組成物、あるいはポ リアルキレンナフタレートを添加することによりポリイ ミドの成形性を大幅に改良したポリイミド組成物が得ら れる。さらに本発明によれば、ポリアルキレンナフタレ ートに由来する蛍光の発光を防止したポリアルキレンナ フタレート組成物を得ることができる。これは、ホリイ ミドをボリアルキレンナフタレートにある程度大量に添 加しても両者は均一に相溶してポリアルキレンナフタレ ートの機械的物性などの低下の原因となり難い。一般に 紫外線吸収剤をポリマーに大量に添加した場合には紫外 線吸収剤の凝集物が不均一にポリマー中に分散すること が多いので、該凝集物の内部の紫外線吸収剤は紫外線を 吸収する効果は小さくなってしまい、添加した分相応の 紫外線吸収能を期待し難い。しましながら本発明の如く 相溶性が良好でポリイミドがポリアルキレン ナフタレー トに均一に分散している系では、すべてのポリイミド分 子がホリアルキレンナフタレートの蛍光防止に効果を発 揮できるため、紫外光照射による発光の防止効果が極め て高いものと考えられる。このため、外観上の問題、物 性の低下を引き起こすことなく、ホリアルキレンナフタ レートの優れた性能を生かした樹脂材料を提供すること ができる。

【 O O 4 2 】本発明の樹脂組成物は、ボリアルキレンナフタレート、ボリイミドの優れた特性を利用して、各種包装材、飲料ボトル、各種容器、チューブ、フィルム、カバー、ケース等の成型品、繊維、フィルムなどへ展開でき、その工業的意義は大きい。特に耐熱性を利用して高温で十分な殺菌、高温充填ができて循環再利用のできるリフィラブル飲料用ボトルへの展開は大きく期待でき、その意義は大きい。

#### [0043]

【実施例】以下実施例を挙げて本発明を説明するが、本 発明は実施例にのみ限定されるものではない。実施例中 「部」は「重量部」を表すものとする。実施例において ボリマーの固有粘度はフェノール。テトラクロロエタン 混合溶媒(重量比60 40)中35℃での値である 【0044】【参考例1:ボリイミド(PTPM)の合 成〕窒素を雰囲気下で、N メチル 2 ピロリドン 2000m1中に、イソホロンジイソシアネート。13 1、5gを仕込み、この溶液に無水ヒロメリット酸12

好ましい。

9. 0gを室温で添加した後、徐々に昇温していくと二 酸化炭素が発生した。この後180℃でう時間加熱した ところ、二酸化炭素の発生がおさまったので加熱を終了 した。このボリマー溶液を、水に展開して十分に洗浄し た後、得られたボリマーを乾燥した、ボリマーの固有粘 度は、0.50(d1 g)であった。以下、このボリ マーをPIPMと呼ぶ。

【0045】「参考例2:ボリイミド(PHPM)の合成】 窒素を雰囲気下で、N・メチル・2・ピロリドン2000m1中にトリメチルへキサメチレンジアミン(2,2,4体、2,4、4体混合物)104.5gを仕込み、水溶で冷却した後、この溶液に無水ピロメリット酸 144.0gを添加した。引き続いて水溶中で8時間重合した。次に、無水酢酸148.2g、ピリジン114.7gをこの系に添加した後、12時間更に0でで撹拌した。このボリマー溶液を、水に展開して十分に洗浄した後、得られたボリマーを乾燥した。ボリマーの固有粘度は、0.30であった。以下、このボリマーをPHPMと呼ぶ。

【0046】[比較例1]固有枯度0.71のホリ(1,2-エチレン・2,6-ナフタレンジカルボキシレート)(以下PEN)を、30mmを同方向回転2軸エクストルーダー(池貝鉄工(株)製、PCM30)を用いて、ボリマー温度290℃、平均滞留時間約20分

の条件下で溶融混練したのち吐出した。このようにして 得られたポリマーを、示差走査熱量計(DSC)で20 C 分で昇温したのち融点±30℃まで昇温したのち、 正確を期すため、サンフルを取り出してドライアイスで 急冷した後、再度20℃ 分で昇温し、ガラス転移温度 を求めた、結果を表1に記載する。

【0047】【実施例1~3」固有粘度の、71のPEN100部に対して、PIPMを所定量添加し、比較例1と同様に30mmが同方向回転2軸エクストルーダー(池貝鉄工(株)製、PCM30)を用いて、ボリマー温度2900、平均滞留時間約20分の条件下で溶融混練した。ガラス転移温度は比較例1と同様に求めた

【0048】ボリマー組成物中10重量パーセント存在すると、ガラス転移温度が全て10℃以上向上した。結果を表1に記載する。なお、実施例3については、融点は検出できなかった(ND)。

【0049】 [比較例2] PTPMの代わりに、下記式(5)で表わされるULTEM1000(ゼネラルエレクトリック社製)を用いて、実施例1と同様にPENに溶融混練した、PENのガラス転移温度は上昇するが、PTPMを用いたときよりもガラス転移温度の上昇はわずかであった。

[0050]

【化11】

【0051】

【表1】

	ポリアルキレンナフタレート	添加的台	然物性 (Tg、Tm)
	/ポリイミド	(单度比)	<c></c>
比較初1	PEN	100	118.265
実施例1	PEN/PIPM	90/10	129. 264
实施例2	PEN/PIPM	80/20	142, 265
実施例3	PEN/PIPM	50/50	218, ND
比點例2	PEN/UMTEM1000	9.0/1.0	122, 267

【0052】「実施例4、比較例3】固有粘度0.71のPEN10部を、上記PIPMに対し90部を添加して310ででよく混練したボリマーを、プローテスターで0.5mm径の孔から310でで押し出したところ、糸状のサンブルが得られた。しかし、PENを加えずPIPMのみのボリマーは同条件ではPIPMを押し出せず、糸状サンブルは得られなかった。すなわち、PENを少量添加することにより、PIPMの溶融粘度が下がり、成形性が改善された。

 さ100ミクロンのフィルムを得た。得られたフィルム を用いて厚みに依存しない領域で、PENフィルムから の蛍光の発光強度(Ta)を測定した。

【0054】蛍光の発光強度は、日立製作所(株)製作 -2000日立蛍光分光光度計を用いて、励起波長35 0 mm (バンドハス10 mm)、蛍光の発光領域400 ~550 mm (バンドパス10 mm) における発光量を 以下の実施例との相対比較により実施した

【0055】 L実施例5~9 上周有粘度0.71のPE N100部とPIPMまたはPHPMの所定量とを混合 し、比較例3と同様に溶融混練したのち、厚き100ミ クロンのフィルムを得て、このフィルムの蛍光触度の減 少率を求めた

 $1.00 - (^{6}a)$ 

【0056】蛍光強度の減少率は、上記参考例3での発

により算出した。結果を表2に示した。

光強度を1。、実施例での発光強度を1として、

【0058】

[0057]

【表2】

【数1】蛍光強度の減少率 = ( I o - I ) - I o

	添加するもの	新u是 (部)	蛍光強度の減少率 (%)
実施到5	PIPM	0. 1	18
実施例6	PIPM	1	42
実施例7	PIPM	5	7 3
尖拖到8	PIPM	20	9 2
実胎例9	PHPM	5	7 2